

1/9/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011792180

WPI Acc No: 1998-209090/ 199819

XRAM Acc No: C98-065914

**Methyl-hydroxyalkyl-cellulose powders with controlled particle size range**  
- are prepared by milling granulate with adjusted moisture content in rotary mill, separating air from milled product in cyclone and classifying in vibrating sieve

Patent Assignee: WOLFF WALSRÖDE AG (WOLF )

Inventor: HERZOG D; KRANZ B; PAWLOWSKI K; SONNENBERG G

Number of Countries: 018 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 835881	A2	19980415	EP 97117105	A	19971002	199819 B
EP 835881	B1	20010221	EP 97117105	A	19971002	200111
DE 59703008	G	20010329	DE 503008	A	19971002	200119
			EP 97117105	A	19971002	

Priority Applications (No Type Date): DE 1042327 A 19961014

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

EP 835881	A2 G	4	C08B-011/20	
-----------	------	---	-------------	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

EP 835881	B1 G	C08B-011/20	
-----------	------	-------------	--

Designated States (Regional): BE DE FI FR GB IT NL SE

DE 59703008	G	C08B-011/20	Based on patent EP 835881
-------------	---	-------------	---------------------------

Abstract (Basic): EP 835881 A

Preparation of methyl-hydroxyalkyl-cellulose (where alkyl = ethyl or propyl) with a sieve analysis of 100% < 0.250 mm. 99-100% < 0.200 mm, 97-100% < 0.160 mm, 55-70% < 0.125 mm, 35-50% < 0.100 mm and 15-30% < 0.063 mm, comprises (i) adjusting a methylhydroxyalkylcellulose granulate with a particle size of 100%.

Preferably the process is applicable e.g. to methylhydroxyethylcellulose (MHEC), methylhydroxypropylcellulose (MHPC) and methylcellulose (MC) with a degree of methoxyl substitution (DS) of 1.2-2.2 (1.35-1.85) and a degree of hydroxyalkyl substitution (MS) of 0.1-0.6 (0.2-0.4) (0.25-0.35). The separator used to separate the air from the milled cellulose ether is e.g. a cyclone.

USE - The products are useful e.g. in the production of compositions for use in the building industry such as trowelling fillers, tile adhesives, etc.

ADVANTAGE - The process gives comminuted cellulose ether products with optimum particle size distribution to achieve the desired dissolution characteristics for use in trowelling fillers, tile adhesives, etc. The process is quick and simple to carry out, does not require complex equipment, and does not yield large amounts of residual unusable material outside the desired particle size range, so that it is advantageous and more economical to operate than prior art processes such as those described in US2176678, DE1454824, FR1581954-A, DE2458998 (=US4076935-A), DE2556821-B, EP384046-B1 and EP49814-B2.

Dwg. 0/0

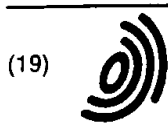
Title Terms: METHYL; HYDROXYALKYL; CELLULOSE; POWDER; CONTROL; PARTICLE; SIZE; RANGE; PREPARATION; MILL; GRANULE; ADJUST; MOIST; CONTENT; ROTATING; MILL; SEPARATE; AIR; MILL; PRODUCT; CYCLONE; CLASSIFY; VIBRATION; SIEVE

Derwent Class: A11; A93

International Patent Class (Main): C08B-011/20

International Patent Class (Additional): C08J-003/12; C08L-001-28

File Segment: CPI



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 835 881 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
21.02.2001 Patentblatt 2001/08

(51) Int Cl.7: **C08B 11/20**, **C08J 3/12**  
// **C08L1:28**

(21) Anmeldenummer: 97117105.3

(22) Anmeldetag: 02.10.1997

### (54) Verfahren zur Herstellung von Methylcellulose-Pulvern mit spezieller Sieblinie

Process for preparing methylcellulose powder with special granulometric distribution

Procédé de préparation de poudre de méthylcellulose possédant une distribution granulométrique spéciale

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FI FR GB IT NL SE

(30) Priorität: 14.10.1996 DE 19642327

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.04.1998 Patentblatt 1998/16

(73) Patentinhaber: **WOLFF WALSRÖDE AG**  
29655 Walsrode (DE)

(72) Erfinder:  
• **Sonnenberg, Gerd**  
29664 Walsrode (DE)  
• **Herzog, Dieter, Dr.**  
29664 Walsrode (DE)

• **Kranz, Bernhard**  
29664 Walsrode (DE)  
• **Pawlowski, Kurt**  
29699 Bomlitz (DE)

(74) Vertreter: **Feldhues, Michael L.F., Dr. et al**  
**Bayer Aktiengesellschaft,**  
**Konzernbereich RP,**  
**Patente und Lizenzen**  
51368 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:  
EP-A- 0 049 815 EP-A- 0 676 416  
DE-A- 2 458 998 US-A- 4 820 813

**EP 0 835 881 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methylcellulose-Pulvern, bei denen eine bestimmte Sieblinie vorliegt.

5 [0002] Bei der Herstellung von Methylcellulose wird - um eine verbesserte Verarbeitung zu erzielen - für jede Anwendung ein bestimmtes Kornverteilungsspektrum (Sieblinie) angestrebt. Dieses Verteilungsspektrum soll im geforderten Fall etwa so beschaffen sein, daß der Hauptanteil kleiner als 0,16 mm ist, etwa die Hälfte soll kleiner als 0,10 bis 0,12 mm sein und der Feinanteil soll mit 15 bis 30 % unter ca. 0,06 mm liegen.

[0003] Es sind zahlreiche Verfahren zur Zerkleinerung und Mahlung von Celluloseethern bekannt.

10 [0004] Eine Grobzerkleinerung kann in einer Schneidmühle erfolgen. Dabei fällt normalerweise ein grobes, wolliges, d.h. langfaseriges Produkt mit niedrigem Schüttgewicht an.

[0005] Ein weiteres Verfahren (US 2 176 678) ist bekannt, in dem flockenförmige Celluloseether zwischen einer stehenden und einer rotierenden Platte geschert werden, so daß sich kleine Faserbündel bilden.

15 [0006] Nach einem anderen Verfahren (DE 1 454 824) erzeugt man ein Vlies aus Celluloseethern durch Friktionieren in Walzen, welches anschließend gebrochen und in Stiftmühlen oder Prallzerspanern gebrochen wird. Mit diesem Verfahren sind nur relativ grobkörnige Produkte zu erhalten.

[0007] Weiterhin ist ein Verfahren bekannt (FR-A 1 581 954), bei denen die Celluloseether zu Schuppen gepreßt und anschließend in einem Pulverisator zerkleinert werden. Die dabei erhaltenen Pulver sind mit einer Teilchengröße kleiner als 0,124 mm sehr fein.

20 [0008] Darüber hinaus gibt es Verfahren für die Herstellung von Celluloseether-Feinpulvern mit Teilchengrößen von etwa 90 % kleiner als 0,100 mm. Diese basieren auf dem Einsatz von Kugel- oder Schwingmühlen (DE-B 24 58 998 = US-A 4 076 935 und DE-B 25 56 821).

25 [0009] Ein weiteres Verfahren ist bekannt zur Mahlung insbesondere von hochviskosen Celluloseethern unter Verwendung einer Hochdrehzahl-Luftstrom-Rotationsprallmühle zu Teilchengrößen von 0,4 bis 0,035 mm (EP 384 046 B1). Fernerhin sind zweistufige Mahlverfahren bekannt, die zunächst eine Versprödung des Celluloseethers durch eine Schwing- oder Kugelmühle, bevorzugt in gekühlter Ausführung, oder eine Pelletpresse durchführen, um anschließend das vorbehandelte Material in einer Strahlmühle zu zerkleinern. Dabei werden jedoch Produkte erhalten, die eine Feinheit von mindestens 98 % unter 0,100 mm besitzen (EP 049 815 B2). Alle diese obengenannten Verfahren führen nicht zu den gewünschten Produkten mit der unten beschriebenen gesuchten Sieblinie.

30 Die Herstellung von Produkten mit der gesuchten Sieblinie, die besonders vorteilhaft in Systemen eingesetzt werden können, die ein definiertes Auflösungsverhalten des Celluloseethers erfordern, wie z.B. in der Bauindustrie für Spachtelmassen oder Fliesenkleber war bislang nur durch fraktioniertes Sieben und anschließendes Zusammenmischen der entsprechenden Fraktionen möglich. Nachteilig an diesem Verfahren ist der hohe zeitliche und apparative Aufwand und der immer anfallende Rückstand an nicht brauchbaren Fraktionen. Insbesondere dieser Rückstand macht diese

35 Verfahrensweise unwirtschaftlich.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Zerkleinerungsverfahren zur Verfügung zu stellen, das ein Produkt mit etwa folgender Sieblinie ergibt:

100 %	<0,250 mm
99-100 %	<0,200 mm
97-100 %	<0,160 mm
55-70 %	<0,125 mm
35-50 %	<0,100 mm
15-30 %	<0,063 mm

40

45

50 [0011] Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Methylcellulose- oder ein Methylhydroxyalkylcellulose-Granulat mit einer Feinheit von 100 % = kleiner als 0,8 mm mit Wasser bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 30 bis 70 % eingestellt, anschließend in einer Rotationsmühle, deren Rotor eine Umfangsgeschwindigkeit von 50 bis 120 m/s aufweist, gemahlen, anschließend in einer Abscheidevorrichtung die Luft vom Celluloseether getrennt und zur Klassierung Schwingensieben, bestehend aus einem oder mehreren Trennsieben mit ca. 0,14 bis 0,16 mm Maschenweite, zugeführt wird.

55 [0012] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren steht nun erstmals ein Verfahren zur Zerkleinerung von Celluloseethern, insbesondere MHEC, MHPC und MC zur Verfügung, mit dem in wirtschaftlicher Weise gezielt die im folgenden beschriebene Sieblinie hergestellt werden kann:

100 %	<0,250 mm
-------	-----------

(fortgesetzt)

99-100 %	<0,200 mm
97-100 %	<0,160 mm
55-70 %	<0,125 mm
35-50 %	<0,100 mm
15-30 %	<0,063 mm

5

10

**[0013]** Celluloseether mit dieser Sieblinie werden besonders vorteilhaft für die Herstellung von Baustoffen verwendet, bei denen ein definiertes Auflöseverhalten gewünscht wird. Durch dieses definierte Auflöseverhalten wird die Wirkungsfreisetzung des Celluloseethers gesteuert. Dieses ist insbesondere bei Spachtelmassen oder Fliesenklebern von hoher Qualität von Vorteil.

15

20

**[0014]** Die zu zerkleinernden Celluloseether sind Methylcellulosen (MC), Methylhydroxyethyl-cellulose (MHEC), und Methyl-hydroxypropyl-cellulose (MHPC) mit einem Substitutionsgrad Methoxyl (DS) von 1,2 bis 2,2, bevorzugt 1,35 bis 1,85, besonders bevorzugt 1,45 bis 1,7 und gegebenenfalls einem Substitutionsgrad Hydroxyalkyl (MS) von 0,1 bis 0,6, bevorzugt 0,2 bis 0,4, besonders bevorzugt 0,25 bis 0,35. Diese Celluloseether sind in Wasser löslich und zeigen in einer 2 gew.-%igen (lutro) wäßrigen Lösung eine Viskosität von 100 bis 100 000 mPa·s, bevorzugt 500 bis 80 000 mPa·s, besonders bevorzugt 3000 bis 50 000 mPa·s; gemessen in einem Viskosimeter vom Typ Rotovisko bei einem Schergefälle von 2,51 /s und einer Temperatur von 20°C. Das Schüttgewicht beträgt am Eingang des Verfahrens 220 bis 500 g/l, bevorzugt 250 bis 350 g/l. Die Feuchte beträgt am Eingang des Verfahrens 5 bis 15 %, bevorzugt 7 bis 12 %. Der Gehalt an NaCl beträgt: 0 bis 5 %, bevorzugt 0 bis 3 %.

**[0015]** Die Sieblinie dieser Celluloseethergranulate entspricht am Eingang des Verfahrens der im folgenden dargestellten Sieblinie:

25

30

100 %	<0,800 mm
95 bis 100 %	<0,630 mm
40 bis 60 %	<0,315 mm
30 bis 45 %	<0,250 mm
20 bis 30 %	<0,200 mm
15 bis 22 %	<0,160 mm
7 bis 15 %	<0,100 mm
1 bis 10 %	<0,063 mm

35

**[0016]** Überraschenderweise zeigte sich, daß die obengenannten Celluloseethergranulate durch Zugabe von kaltem Wasser in einem Doppelschnecken-Gegenstrommischer und anschließender Prallzerkleinerung, z.B. in einem Ultra-Rotor, mit nachfolgender Klassierung über Schwingsieb in der nachfolgend beschriebenen Verfahrensweise direkt zu dem gewünschten Endprodukt mit der geforderten Sieblinie führen.

40

**[0017]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird beispielhaft wie folgt ausgeführt: Abweichungen bzw. Anpassungen sind selbstverständlich möglich und stehen im Ermessen des Fachmanns.

**[0018]** Zu Beginn des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Celluloseether in einen Doppelschnecken-Gegenstrommischer mit einem Volumen von z.B. 3 cbm gegeben. Der Drehzahlbereich des Mischwerkes liegt bei 5 bis 20 Upm. Zur Zugabe von Wasser ist der Mischer innen mit drei Zweistoffbreitstrahldüsen ausgerüstet.

45

**[0019]** Es werden 600 kg des Celluloseether-Granulates in einen Doppelschneckenmischer gegeben und über drei Zweistoffbreitstrahldüsen werden innerhalb von 15 bis 30 Minuten 300 l bis 400 l Wasser mit einer Temperatur von 5 bis 40°C, bevorzugt 7 bis 30°C, zugegeben. Das dabei erhaltene Granulat bleibt überraschenderweise rieselfähig und es gibt keine Klumpen, die zu Verstopfungen in den Anlagen oder in der nachfolgenden Mühle führen. Nach Ende der Wasserzugabe wird weitere 10 Minuten gemischt und dann wird der zu vermahlende Celluloseether in die Mühle gefahren. Die Zugabemenge beträgt dabei 50 bis 150 kg pro Stunde, bevorzugt 70 bis 90 kg pro Stunde, bezogen auf das erhaltene Endprodukt.

50

**[0020]** Als Mühle wird z.B. ein Ultra-Rotor verwendet. Der Ultra-Rotor ist eine Hochleistungsprallmühle mit Umfangsgeschwindigkeiten von bis zu 120 m/s. Der Antrieb besteht aus einem 250 kW Drehstrommotor und treibt den Rotor mittels Keilriemenantrieb an. Der Rotor besteht aus 7 Schleudertellern, die im erfindungsgemäßen Verfahren wechselweise mit Turbolisatoren und Prallplatten bestückt ist. Der Außenmantel ist mit zum Mahlraum geriffelten Platten ausgerüstet. Für die Rückführung von unzerkleinertem Produkt ist der Ultra-Rotor mit einem Fingersichter ausgerüstet. Zur Kühlung und dem gleichzeitigen Transport des Produktes durch die Mühle wird das Aggregat mit 6000 bis 8000 cbm Luft pro Stunde durchströmt. Anstelle eines sog. Ultra-Rotors können auch andere Mühlen gleicher oder ähnlicher

55

Bauart verwendet werden.

[0021] In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das aus der Mühle tretende Gemisch von Luft und zerkleinertem Celluloseether in einem Zyklon voneinander getrennt. Die den Zyklon entweichende Abluft wird durch ein Filter gereinigt. Der im Zyklon anfallende Celluloseether wird auf zwei Schwing-siebe verteilt. Zur Klassierung werden Schwing-siebe mit hohem Abscheidegrad eingesetzt. Die Siebe haben einen Durchmesser von 2 m und werden mit Trennsieben mit Siebgewebe der Maschenweiten 0,140 mm bis 0,160 mm, bevorzugt 0,150 mm bestückt. Dabei können die beiden Siebe mit gleichen oder unterschiedlichen Siebestückungen der obengenannten Maschenweiten betrieben werden. Das auf den Sieben zurückgehaltene Grobkorn wird dem Ultra-Rotor wieder zugeführt, während das Gutkorn (Endprodukt) mit der erfindungsgemäßen Sieblinie aus der Anlage entnommen wird und in Big Bag oder Säcke abgefüllt wird.

#### Beispiel 1

[0022] Es werden 600 kg MHEC (DS = 1,61; MS (EO) = 0,28; Feuchte: 13,1 %; NaCl = 1,5 %, Viskosität: 35 200 mPa·s; Sieblinie: 100 % <0,8 mm; 99,6 % <0,63 mm; 53,4 % <0,315 mm; 37,6 % <0,25 mm; 26,7 % <0,2 mm; 20,1 % <0,16 mm; 14,2 % <0,125 mm; 10,2 % <0,1 mm; 5 % <0,063 mm) in den Doppelschnecken-Gegenstrom-Mischer gegeben. Innerhalb von 25 min werden 350 l Wasser zugegeben und im Anschluß daran noch weitere 10 Minuten gemischt. Dann wird das Gemisch mit einer Leistung von 85 kg/h (bezogen auf das erhaltene Endprodukt) auf die Mühle gegeben. Die beiden Siebe sind mit 0,15 mm Siebgewebe bestückt. Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes sind in Tabelle 1 dargestellt.

[0023] In analoger Weise wurden die Beispiele 2 und 3 hergestellt. Auch hierfür sind die Eigenschaften des erhaltenen Produktes in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Eigenschaft	Einheit	Ausgangsmaterial	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Feuchte	%	5-15	3,8	3,7	2,6
Schüttgewicht	g/l	220-500	420	460	460
Viskosität	mPa·s	100-100 000	39 660	2800	12 660
DS		1,2-2,2	1,61	1,62	1,87
MS		0,1-0,6	0,28 (EO)	0,32 (PO)	0,22 (EO)
<0,8 mm	%	100			
<0,63 mm	%	95-100			
<0,315 mm	%	40-60			
<0,25 mm	%	30-45	100	100	100
<0,2 mm	%	20-30	99,68	99,9	99,97
<0,16 mm	%	15-22	97,98	99	97,56
<0,125 mm	%	10-20	69,7	68,4	60,2
<0,1 mm	%	7-15	46,6	45,2	41,82
<0,063 mm	%	1-10	23,1	24,6	15,08

#### Patentansprüche

50 Verfahren zur Herstellung von Methyl-hydroxyalkyl-cellulose (alkyl = ethyl bzw. propyl)- oder Methylcellulose-Pulvern mit folgender Sieblinie:

100 %	<0,250 mm
99-100 %	<0,200 mm
97-100 %	<0,160 mm
55-70 %	<0,125 mm

(fortgesetzt)

35-50 %	<0,100 mm
15-30 %	<0,063 mm

5

dadurch gekennzeichnet, daß ein Methylhydroxyalkylcellulose- oder Methylcellulose-Granulat mit einer Feinheit von 100 % = kleiner als 0,8 mm mit Wasser bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 30 bis 70 % eingestellt, anschließend in einer Rotationsmühle, deren Rotor eine Umfangsgeschwindigkeit von 50 bis 120 m/s aufweist, gemahlen, anschließend in einer Abscheidevorrichtung die Luft vom Celluloseether getrennt und zur Klassierung Schwing sieben, bestehend aus einem oder mehreren Trennsieben mit ca. 0,14 bis 0,16 mm Maschenweite, zugeführt wird.

10

**Claims**

1. Process for producing methylhydroxyalkylcellulose powder (alkyl = ethyl or propyl) or methylcellulose powder having the following particle-size distribution curve:

20

100 %	<0.250 mm
99-100 %	<0.200 mm
97-100 %	<0.160 mm
55-70 %	<0.125 mm
35-50 %	<0.100 mm
15-30 %	<0.063 mm

25

characterised in that a methylhydroxyalkylcellulose granular material or methylcellulose granular material having a fineness of 100 % = less than 0.8 mm is adjusted by means of water to a moisture content of 30 to 70 %, then ground in a rotary mill, the rotor of which has a peripheral speed of 50 to 120 m/s, then the air is separated from the cellulose ether in a separating device and the material is passed to vibrating screens, consisting of one or more separating screens having a mesh size of approximately 0.14 to 0.16 mm, for grading.

30

**Revendications**

1. Procédé pour la préparation de poudres de méthylhydroxyalkyl-cellulose (le groupe alkyle représente un groupe éthyle, respectivement un groupe propyle) ou de méthylcellulose possédant la courbe granulométrique ci-après:

40

100 %	< 0,250 mm
99-100 %	< 0,200 mm
97-100 %	< 0,160 mm
55-70 %	< 0,125 mm
35-50 %	< 0,100 mm
15-30 %	< 0,063 mm

45

caractérisé en ce qu'on règle un produit de granulation de méthylhydroxyalkyl-cellulose ou de méthylcellulose avec une finesse, à concurrence de 100 %, inférieure à 0,8 mm avec de l'eau jusqu'à ce que l'on obtienne une teneur en humidité de 30 à 70 %; ensuite, on le broie dans un broyeur à rotation dont le rotor présente une vitesse périphérique de 50 à 120 m/s; puis, on sépare l'air de l'éther cellulosique dans un dispositif de séparation et on l'achemine à des fins de classement à des cribles vibrants constitués par un/ou plusieurs cribles de classement possédant une largeur de maille d'environ 0,14 à 0,16 mm.

50

55